

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication : **2 372 199**  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

**N° 77 35160**

---

⑤④ Matière à mouler thermoplastique à base de polyesters.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). **C 08 L 67/00, 69/00, 77/00.**

②② Date de dépôt ..... **23 novembre 1977, à 14 h 40 mn.**

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Suisse le 24 novembre 1976,  
n. 14.773/76 au nom de la demanderesse.*

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... **B.O.P.I. — «Listes» n. 25 du 23-6-1978.**

---

⑦① Déposant : **Société dite : CIBA-GEIGY AG. Société par actions, résidant en Suisse.**

⑦② Invention de :

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : **Cabinet Casanova et Akerman.**

---

La présente invention concerne une matière à mouler thermoplastique constituée d'un mélange de divers polyesters linéaires, qui est stabilisée par la présence de polymères contenant des groupes  $-CO-NH-$  .

5 Les polyesters thermoplastiques, par exemple les polytéréphtalates de butane-diol, les polycarbonates, les polylactones et les poly-(hydroxyphényl-benzoates), sont des matériaux de valeurs qui ont été introduits dans l'industrie. Or, dans bien  
10 des cas, il est souhaitable de pouvoir modifier l'ensemble des propriétés de ces polymères afin que ceux-ci soient bien adaptés à différentes possibilités d'application.

Pour cela on a déjà proposé, en plus de l'emploi de copolyesters, d'utiliser, comme matières à mouler thermoplastiques, des mélanges de différents polyesters. C'est ainsi qu'on  
15 connaît par exemple des mélanges de polytéréphtalate d'éthylène-glycol et de polytéréphtalate de butane-diol-1,4 (premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne N° 2 255 654 et demande de brevet japonais N°91 311/68), ainsi que des mélanges de polytéréphtalates d'éthylène-glycol et  
20 de polycarbonates qui sont protégés par des anhydrides d'acides contre la dégradation thermique (demande de brevet japonais publiée sous le N° 72 17909) . Le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne N° 2 414 849 décrit des mélanges de polytéréphtalates de butane-diol et de  
25 polycarbonates qui sont protégés contre les altérations de teinte par une addition de composés phosphorés.

Par le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 714 772 on connaît des fibres de polyesters thermostables pour câbles de pneumatiques. La stabilité est assurée par une ad-  
30 dition d'un polyamide et de petites quantités d'un polycarbonate. Le problème de la stabilisation de mélanges de différents polyesters n'est pas abordé dans ce brevet.

Lors des opérations de façonnage effectuées sur les polyesters, notamment sur des mélanges de polyesters, il se  
35 produit généralement, aux températures nécessaires pour ces opérations, une diminution de poids moléculaire. Lorsqu'on mélange des polyesters à l'état fondu et lorsqu'on travaille des matières à mouler constituées de mélanges de polyesters on se heurte à un problème supplémentaire, à savoir la réaction des constituants  
40 entre eux, par exemple par transestérification. Cette réaction,

que l'on appelle "redistribution aléatoire", conduit à des copolyesters et aboutit à des altérations importantes, par rapport à l'état initial, dans l'ensemble des propriétés des mélanges. La dégradation thermique s'en trouve en même temps accélérée.

- 5 Il en résulte également qu'il est souvent pénible de fabriquer, à partir de ces matières à mouler constituées de mélanges, des objets moulés ayant des propriétés reproductibles, et de choisir des conditions d'élaboration optimales. Il est arrivé parfois qu'à cause de ces inconvénients, non encore surmontés jusqu'à présent,
- 10 les matières à mouler constituées de mélanges de polyesters n'aient trouvé que des applications limitées.

- La Demanderesse a donc cherché un additif stabilisant pour mélanges de polyesters, qui s'oppose à la dégradation thermique et aux réactions des composantes du mélange entre elles
- 15 (redistribution aléatoire), cet additif ne devant altérer que très peu l'ensemble des propriétés des mélanges ou contribuer à des modifications dans une direction intéressante. Elle a également cherché à préparer une matière à mouler constituée de mélanges de polyesters, qui contienne un additif de ce genre,
- 20 stabilisant contre la dégradation thermique accélérée et contre les réactions des composantes du mélange entre elles.

- L'invention a pour objet l'utilisation de 0,1 à 50% en poids de polymères contenant des groupes -CO-NH- en tant qu'additif stabilisant dans des matières à mouler thermoplastiques
- 25 constituées :

- a) d'un polyester linéaire thermoplastique A et
- b) d'au moins un polyester linéaire thermoplastique B différent de A et/ou d'au moins 3% en poids, par rapport au polyester A, d'un polycarbonate.

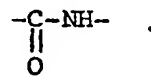
- 30 L'invention a également pour objet une matière à mouler thermoplastique constituée d'un mélange :

- a) d'un polyester linéaire thermoplastique A et
- b) d'au moins un polyester linéaire thermoplastique B différent de A et/ou d'au moins 3% en poids, par rapport au polyester A,
- 35 d'un polycarbonate,

matière à mouler caractérisée en ce qu'elle renferme, éventuellement en plus d'autres additifs :

- c) de 0,1 à 50% en poids, par rapport au total des polyesters A

et B et éventuellement du polycarbonate, d'au moins un polymère contenant des groupes



- 5 La viscosité relative des polyesters A et B est de préférence d'au moins 1,3, en particulier de 1,5 à 3,5, mesurée à 30°C sur une solution de 1 g du polyester dans 100 ml d'un mélange à parties égales de phénol et de tétrachloro-éthane symétrique. Les polycarbonates ont de préférence un poids moléculaire d'au moins 10 000 et dont la limite supérieure est celle qu'im-
- 10 posent les possibilités de préparation. Les polymères à groupes -CO-NH- doivent être stables aux températures appliquées au cours des opérations d'incorporation et de façonnage et ils ne doivent pas subir de dégradation thermique, si ce n'est dans une
- 15 mesure négligeable.

La composition de chacun des constituants a) et b) de la matière à mouler conforme à l'invention dépend en général de l'ensemble de propriétés voulu ou des transformations voulues qui doivent être effectuées sur un polyester.

- 20 C'est ainsi qu'il peut souvent être suffisant d'ajouter à un polyester A au plus 1% en poids par rapport aux constituants a) et b), pour obtenir une modification souhaitée, par exemple en ce qui concerne les propriétés de façonnage de la matière à mouler ou les propriétés mécaniques d'objets moulés
- 25 fabriqués avec cette matière à mouler. En général toutefois on utilise plus de 1% en poids. La matière à mouler conforme à l'invention contient donc de préférence :

- a) de 2 à 98% en poids ou, mieux, de 10 à 90% en poids, de polyester A et
- 30 b) de 98 à 2% en poids ou, mieux, de 90 à 10% en poids, de polyester B et/ou de polycarbonate, par rapport aux polyesters présents dans a) et b).

- On connaît de nombreux polyesters susceptibles d'être utilisés dans la matière à mouler conforme à l'invention.
- 35 Les polyesters A et B peuvent être des homopolyesters ou des copolyesters dérivant d'acides dicarboxyliques et de diols, ou d'acides hydroxy-carboxyliques, aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.

Les acides dicarboxyliques aliphatiques peuvent contenir de 2 à 40 atomes de carbone, les acides dicarboxyliques cycloaliphatiques de 6 à 10 atomes de carbone, les acides dicarboxyliques aromatiques de 8 à 14 atomes de carbone, les acides  
5 hydroxycarboxyliques aliphatiques de 2 à 12 atomes de carbone et les acides hydroxycarboxyliques aromatiques ou cycloaliphatiques de 7 à 14 atomes de carbone.

Les diols aliphatiques peuvent contenir de 2 à 12 atomes de carbone, les diols cyclo-aliphatiques de 5 à 8  
10 et les diols aromatiques de 6 à 12.

Par "diols aromatiques" on entend les diols dans lesquels deux groupes hydroxy sont portés par des radicaux hydrocarbonés de caractère aromatique.

Il est également possible que les polyesters A  
15 et B soient ramifiés par de petites quantités, par exemple de 0,1 à 3% en moles, de monomères de fonctionnalité supérieure à 2 (par exemple pentaérythritol ou acide trimellitique).

Les monomères peuvent être répartis de façon aléatoire dans les copolyesters A et B ou être répartis en séquences.  
20 Les copolymères de polycarbonates et de polyesters seront également désignés, dans le présent mémoire, sous le nom de polyesters.

Les acides dicarboxyliques peuvent être des acides dicarboxyliques aliphatiques saturés, linéaires ou ramifiés, des acides dicarboxyliques aromatiques et des acides dicarboxy-  
25 liques cycloaliphatiques.

Comme acides dicarboxyliques aliphatiques on peut envisager ceux qui contiennent de 2 à 40 atomes de carbone, par exemple l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique, l'acide octadécyl-succinique,  
30 l'acide pimellique, l'acide adipique, l'acide triméthyl-adipique, l'acide sébacique, l'acide azélaïque et des acides dimères (produits de dimérisation d'acides carboxyliques aliphatiques insaturés tels que l'acide oléique), des acides maloniques et succiniques alkylés, tels que l'acide octadécyl-succinique.

35 Comme acides dicarboxyliques cycloaliphatiques citons par exemple l'acide cyclo-butane-dicarboxylique-1,3, l'acide cyclopentane-dicarboxylique -1,3, les acides cyclohexane-dicarboxyliques-1,3 et -1,4, les bis-(carboxyméthyl)-1,3 et -1,4 cyclohexanes et l'acide dicyclohexyle-dicarboxylique-4,4'.

Comme acides dicarboxyliques aromatiques on utilisera plus particulièrement l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'acide o-phtalique, ainsi que les acides naphthalène-dicarboxyliques-1,3, -1,4, -2,6 et -2,7, l'acide  
5 biphényle-dicarboxylique-4,4', l'acide phénylsulfonyl-benzène-dicarboxylique-4,4', le triméthyl-1,1,3 carboxy-5 (p-carboxy-phényl)-3 indane, l'acide phénoxy-benzène-dicarboxylique-4,4' et le bis-(p-carboxyphényl)-méthane.

On donne la préférence aux acides dicarboxyliques aromatiques et, parmi ceux-ci, plus spécialement à  
10 l'acide téréphtalique, à l'acide isophtalique et à l'acide orthophtalique.

D'autres acides dicarboxyliques appropriés sont ceux qui contiennent des groupes -CO-NH-; certains sont décrits  
15 dans le premier fascicule publié de la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne N° 2 414 349. Conviennent également des acides dicarboxyliques contenant des noyaux hétérocycliques azotés, par exemple ceux qui dérivent d'acides mono-amino-s-triazine-dicarboxyliques carboxy-alkylés, carboxy-phénylés ou  
20 carboxy-benzylés (voir les premiers fascicules publiés des demandes de brevet de la République Fédérale d'Allemagne N° 2 121 184 et N° 2 533 675), de mono- ou bis-hydantoïnes carboxy-alkylées, carboxy-phénylées ou carboxy-benzylées, des benzimidazolones éventuellement halogénées ou de l'acide parabanique, carboxy-alkylés,  
25 carboxy-phénylés ou carboxy-benzylés.

Le groupe carboxy-alkyle peut contenir de 3 à 20 atomes de carbone.

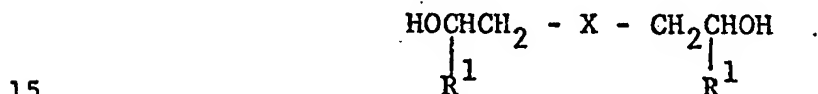
Les diols aliphatiques peuvent être des glycols aliphatiques linéaires ou ramifiés, en particulier ceux qui  
30 contiennent de 2 à 12 atomes de carbone, plus spécialement de 2 à 6, par exemple l'éthylène-glycol, les propylène-glycols-1,2 et -1,3, les butane-diols-1,2, -1,3, -2,3 et -1,4, le pentyl-glycol, le néopentyl-glycol, l'hexane-diol-1,6 et le dodécane-diol-1,12. Le dihydroxy-1,4 cyclohexane est un exemple de diol  
35 cycloaliphatique approprié. Comme autres diols aliphatiques qui conviennent mentionnons par exemple le bis-(hydroxy-méthyl)-1,4 cyclohexane, des diols aromatiques-aliphatiques, tels que le p-xylylène-glycol et le dichloro-2,5 p-xylylène-glycol, le bis-(β-hydroxy-éthoxy-phényl)-2,2 propane ainsi que des poly-  
40 oxa-alkylène-glycols, tels que le diéthylène-glycol, le tri-

éthylène-glycol et d'autres polyéthylène-glycols. Les alkylène-diols sont de préférence linéaires et ils renferment plus particulièrement de 2 à 4 atomes de carbone.

Les diols que l'on préfère sont les alkylène-diols, le dihydroxy-1,4 cyclohexane et le bis-(hydroxy-méthyl)-1,4 cyclohexane. On apprécie surtout l'éthylène-glycol et le butane-diol-1,4.

D'autres diols appropriés sont les bis-phénols  $\beta$ -hydroxy-alkylés, en particulier  $\beta$ -hydroxy-éthylés, tels que le bis- $\left[ \left( \beta \text{-hydroxy-éthoxy} \right) \text{-4 phényl} \right] \text{-2,2 propane}$ . D'autres bis-phénols sont mentionnés plus bas.

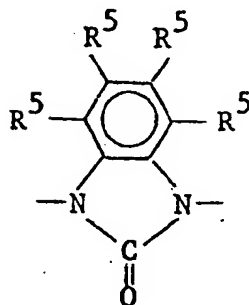
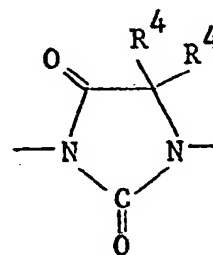
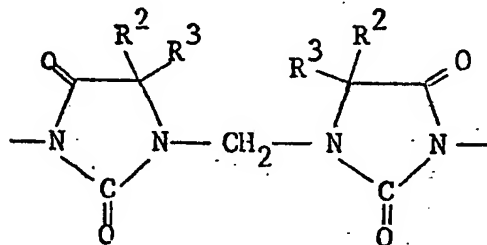
Un autre groupe de diols aliphatiques est constitué par ceux qui répondent à la formule générale



dans laquelle

$\text{R}^1$  représente un radical méthyle ou, mieux, un atome d'hydrogène et

X représente un radical répondant à l'une des formules suivantes



dans lesquelles  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$  représentent chacun, indépendamment les uns des autres, un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , ou forment ensemble un radical tétraméthylène ou pentaméthylène, et les  $\text{R}^5$

représentent chacun, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène, de chlore ou de brome.

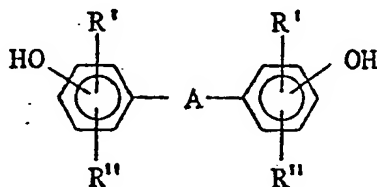
Ces diols sont connus et sont décrits par exemple dans les brevets de la République Fédérale d'Allemagne (premiers fascicules publiés) N<sup>OS</sup> 1 812 003, 2 342 432, 2 342 372 et 2 453 326. En voici quelques exemples :

- la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) diméthyl-5,5 hydantoïne,
- la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxypropyl) diméthyl-5,5 hydantoïne,
- la méthylène-bis- $\overline{N}$ -( $\beta$ -hydroxyéthyl) méthyl-5 éthyl-5 hydantoïne,
- 10 la méthylène-bis- $\overline{N}$ -( $\beta$ -hydroxyéthyl) diméthyl-5,5 hydantoïne,
- la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) benzimidazolone,
- la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) tétrachlorobenzimidazolone, et
- la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) tétrabromobenzimidazolone.

Dans les formules qui viennent d'être données il est 15 préférable que R<sup>1</sup> représente un atome d'hydrogène, que R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> représentent chacun un radical méthyle et que les R<sup>5</sup> soient tous identiques et représentent chacun soit un atome d'hydrogène, soit un atome de chlore, soit un atome de brome.

Comme diols aromatiques, on peut envisager des 20 diphénols à un seul noyau et surtout des diphénols à deux noyaux aromatiques dont chacun porte un groupe hydroxy. Les noyaux aromatiques sont des noyaux phénylènes ou naphtylènes. Citons par exemple, en plus de l'hydroquinone, les bis-phénols qui sont représentés par la formule suivante :

25



Les groupes hydroxy peuvent être en méta mais ils sont de préférence en para. Dans cette formule, R' et R'' peuvent 30 représenter des radicaux alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, des halogènes, tels que le chlore ou le brome, et surtout des atomes d'hydrogène. A peut être une liaison directe, un pont -O-, -S- ou -SO<sub>2</sub>-, un radical alkylidène, cycloalkylidène ou alkylène, éventuellement substitué.

35

Voici quelques exemples de radicaux alkylidènes



éventuellement substitués : éthyliène, propyliène-1,1 ou -2,2, butyliène-2,2, isobutyliène-1,1, pentyliène, hexyliène, heptyliène, octyliène, dichloroéthyliène et trichloroéthyliène.

Comme radicaux alkylènes éventuellement substitués  
5 mentionnons par exemple les radicaux méthylène, éthylène, phénylméthylène, diphénylméthylène et méthylphénylméthylène.

Comme exemples de radicaux cyclo-alkyliènes citons les radicaux cyclopentylène, cyclohexylène, cycloheptyliène, et cyclo-octyliène.

10 Voici, à titre d'exemples, une liste de bis-phénols :  
l'oxyde et le sulfure de bis-(p-hydroxyphényle),  
la bis-(p-hydroxyphényle)-sulfone,  
le bis-(p-hydroxyphényl)méthane,  
le bis-(p-hydroxyphényl)-1,2 éthane,  
15 le phényl-bis-(p-hydroxyphényl)-méthane,  
le diphényl-bis-(p-hydroxyphényl)-méthane,  
le bis-(hydroxy-4 méthyl-3 phényl)-2,2 propane,  
les bis-(p-hydroxyphényl)-1,1 et -2,2 butanes,  
les dichloro-1,1 et trichloro-1,1,1 bis-(p-hydroxyphényl)-2,2  
20 éthane,  
le bis-(p-hydroxyphényl)-1,1 cyclopentane,  
et surtout :  
le bis-(p-hydroxyphényl)-2,2 propane (ou bisphénol A) et  
le bis-(p-hydroxyphényl)-1,1 cyclohexane (ou bisphénol C).

25 Les polyesters dérivant d'acides hydroxy-carboxyliques sont entre autres la polycaprolactone, la polypivalolactone, les polyesters dérivant de l'acide hydroxy-4 cyclohexane-carboxylique et ceux dérivant de l'acide hydroxy-4 benzoïque.

Des polycarbonates appropriés dérivent des bis-phénols qui ont été mentionnés ci-dessus. On apprécie tout particulièrement le polycarbonate de bisphénol A.

Les polyesters A et B et/ou le polycarbonate peuvent être mélangés de façon très variée, selon l'application que l'on a en vue, par exemple des homopolyesters entre deux ou avec des  
35 copolyesters et des polycarbonates ou avec des polyesters dérivant d'acides hydroxy-carboxyliques. On peut également envisager des mélanges de copolyesters entre eux. Le mélange de copolyesters contient au moins deux constituants, par exemple de 2 à 6. Parmi les polyesters ceux qui dérivent d'acides dicarboxyliques  
40 aromatiques ont acquis la plus grande importance, surtout les

polytéréphtalates d'alkylène-glycols. On préfère donc les matières à mouler conformes à l'invention dans lesquelles le polyester A est constitué d'au moins 25% en moles, de préférence d'au moins 40% en moles, d'acides dicarboxyliques aromatiques et d'au moins 25% en moles, de préférence d'au moins 40% en moles, d'alkylidène-glycols en  $C_2-C_{12}$ , par rapport au polyester.

En particulier, dans ce cas, l'alkylène-glycol est l'éthylène-glycol ou le tri-, tétra- ou hexa-méthylène-glycol, et l'acide dicarboxylique aromatique est l'acide téréphtalique et/ou l'acide isophtalique. Le polyester B est alors un polycarbonate et/ou un homopolyester ou copolyester dérivant d'acides hydroxy-carboxyliques ou d'acides dicarboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et de diols aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques.

Le polyester A est de préférence un polytéréphtalate d'alkylène-glycol, plus particulièrement le polytéréphtalate d'éthylène-glycol ou de butane-diol.

Le polyester B est de préférence un polycarbonate, le polytéréphtalate d'éthylène-glycol, un copolyester formé d'au moins 20% en moles d'acides dicarboxyliques aromatiques, de préférence l'acide téréphtalique et/ou l'acide isophtalique, et d'au moins 25% en moles d'alkylène-glycols en  $C_2-C_{12}$ , une polylactone ou un polyester dérivant d'acides dicarboxyliques aliphatiques en  $C_2-C_{40}$  et de diols aliphatiques, plus particulièrement d'alcane-diols en  $C_2-C_{12}$ .

Il est souvent avantageux de mélanger un pur polyester avec un copolyester de structure apparentée à celle du pur polyester, par exemple du polytéréphtalate de butane-diol (PTB) avec un copolyester du PTB dans lequel des radicaux de l'acide téréphtalique sont remplacés par des radicaux d'acides dicarboxyliques aliphatiques.

Un sous-groupe préféré est constitué par les mélanges de polyesters dans lesquels le polyester B est un polycarbonate.

La Demanderesse a trouvé que les polymères contenant des groupes  $-CO-NH-$  ont déjà un excellent effet stabilisant lorsqu'ils sont ajoutés en quantités relativement faibles au mélange de polyesters. Pour obtenir une bonne stabilisation il suffit généralement d'une quantité de 0,1 à 7,5 %, de préférence de 0,5 à 5% et, plus particulièrement, de 0,5 à 3% en poids par rapport au polymère. Le stabilisant proposé

selon l'invention est un polymère : de ce fait il peut être utilisé pour modifier encore dans le sens voulu l'ensemble de propriétés du mélange de polyesters, ce qui constitue un avantage particulier dudit stabilisant. Pour cela on peut en utiliser  
5 des quantités de 50% en poids et davantage, par exemple jusqu'à 80% en poids. Lorsque les propriétés caractéristiques du mélange de polyesters ne doivent pas être trop modifiées on en ajoute une moindre quantité, par exemple au plus 20% en poids.

Le poids moléculaire des polymères contenant des  
10 groupes  $-CO-NH-$  peut varier dans un intervalle étendu. On peut également faire usage d'oligomères. Il est bon que ces polymères aient une viscosité relative d'au moins 1,2, de préférence de 1,3 à 3,5.

Les groupes  $-CO-NH-$  peuvent se trouver dans les chaî-  
15 nes des polymères utilisés, comme c'est le cas par exemple pour les polyamides ou les polyuréés, ou encore être dans des chaînes latérales, comme c'est le cas par exemple pour le polyacrylamide et le polyméthacrylamide. Les polymères doivent être stables aux températures mises en jeu pour le travail des matières à  
20 mouler conformes à l'invention, si l'on veut éviter que ladite matière subisse des dommages.

On apprécie surtout les polyamides qui dérivent de diamines et d'acides dicarboxyliques aliphatiques et/ou aromatiques, ou d'acides amino-carboxyliques aromatiques et/ou aliphatiques,  
25 ainsi que de mélanges de ces monomères. Les acides amino-carboxyliques peuvent porter leur groupe amino en  $\alpha$ , en  $\beta$ , en  $\gamma$ , en  $\delta$  ou en  $\omega$  par rapport au groupe carboxy. Parmi les acides dicarboxyliques il convient de citer les acides dicarboxyliques aliphatiques en  $C_2-C_{12}$ , en particulier en  $C_2-C_6$ , et les acides  
30 phtaliques. Parmi les diamines mentionnons en particulier les diamines aliphatiques en  $C_2-C_{12}$ , la cyclohexane-diamine-1,4 et le diamino-1,4 benzène.

On préfère les polyamides ainsi que les polycondensats macromoléculaires des acides  $\alpha$ -amino-carboxyliques, en particulier  
35 le polyamide 6, le polyamide 6-6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 6-10, le polyamide 6-9, ainsi que des polyamides aliphatiques-aromatiques (Trogamide), des mélanges de ces polyamides, et des copolyamides dérivant des acides amino-carboxyliques, acides dicarboxyliques et diamines constitutifs des poly-

amides qui viennent d'être cités.

Les homopolyesters et copolyesters A et B se préparent par des procédés industriels bien connus, par exemple par condensation en solution ou azéotropique, par condensation aux surfaces limites, par condensation en phase fondue ou par condensation en phase solide, ainsi que par des associations de ces méthodes, selon la nature des dérivés générateurs de polyesters et la nature des catalyseurs que l'on utilise. Les catalyseurs sont notamment des amines, des acides minéraux ou organiques, des métaux, des composés métalliques, ou des mélanges de tels corps.

On peut ajouter des additifs de toutes sortes lors du traitement complémentaire des polyesters fondus, ou dès avant la polycondensation ou encore lors du mélange des polyesters A et B. Ces additifs seront par exemple des charges, tels que le kaolin, le micromica, la wollastonite ou des poudres métalliques, des charges à effet de renforcement, telles que des fibres de verre et des billes de verre, des pigments minéraux ou organiques, des azureurs optiques, des agents de matité, des agents de démoulage, des produits favorisant la cristallisation, des ignifugeants, des agents de nucléation et d'autres stabilisants, tels que des composés organo-phosphorés, par exemple le phosphite le triphényle. Les additifs peuvent également n'être ajoutés que lors de la préparation des matières à mouler conformes à l'invention, isolément ou encore incorporés dans le polymère contenant des groupes  $-CO-NH-$ .

Pour préparer les matières à mouler conformes à l'invention on peut par exemple regranuler (mélanger à l'état fondu, expulser et refroidir la masse fondue, puis granuler) un mélange des polyesters, par exemple sous la forme de leurs granulés, ou encore les constituants isolés a) et b) avec un polymère contenant des groupes  $-CO-NH-$ . Pour cela on peut se servir des réacteurs usuels. Cette préparation se fait commodément en continu dans des extrudeuses.

Mais on peut également se contenter d'utiliser des mélanges des granulés de mélanges de polyesters ou de leurs constituants isolés avec les polymères contenant des groupes  $-CO-NH-$ . Il est particulièrement avantageux de travailler ces mélanges de granulés directement pour en faire des objets moulés, par

exemple par injection ou par extrusion.

Les matières à mouler conformes à l'invention subissent, dans les conditions que l'on doit appliquer pour le façonnage, une dégradation thermique qui est plus faible que celle  
5 des matières à mouler non stabilisées, ce que l'on peut mettre en évidence en comparant les viscosités. En outre, les interactions des constituants du mélange sont atténuées ou ralenties ainsi qu'on peut s'en rendre compte en comparant les propriétés mécaniques et les consistances, par exemple la modification  
10 du caractère cristallin vers l'état amorphe.

Les matières à mouler conformes à l'invention peuvent être partiellement cristallisées ou amorphes, selon la nature des constituants qu'elles contiennent et les proportions de ceux-ci. Elles constituent des matières thermoplastiques avec lesquelles  
15 on peut fabriquer, par les procédés de façonnage usuels, tels que la coulée, le moulage par injection et l'extrusion, des objets moulés ayant de précieuses propriétés. Ces objets moulés sont notamment des parties d'appareils industriels, des boîtiers d'appareils, des ustensiles ménagers, des ustensiles de sport ,  
20 des éléments de construction pour l'industrie électrique ou électronique, des isolants électriques, des pièces d'automobiles, des circuits, des plaques, des pellicules, des fibres et des semi-produits pouvant être travaillés par enlèvement de copeaux. On peut également envisager les matières à mouler de l'invention  
25 pour le revêtement d'objets par les procédés d'immersion ou d'enduction à l'aide de poudres, ainsi que comme colles fusibles. Les matières à mouler de l'invention conviennent remarquablement bien pour des applications spécifiques de toutes sortes car il est possible de modifier dans le sens voulu, de façon très  
30 variée, leur ensemble de propriétés.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. La méthode utilisée pour déterminer la viscosité a déjà été décrite. Sauf indication contraire les parties et pourcentages exprimant en des quantités de matière s'entendent en poids.

**EXEMPLE 1 :**

On mélange des poids égaux d'un granulé commercial de polycarbonate (type 3000, Bayer) et d'un granulé de poly- (téréphtalate de butane-diol-1,4). On ajoute à ce mélange 1% d'un granulé de polyamide 6-6. Avant le façonnage on soumet le mélange à un pré-séchage à 130°C pendant 24 heures. On introduit ensuite le mélange dans la trémie d'alimentation d'une machine de moulage par injection à vis et on le travaille à une température du cylindre de 270°C. La durée du cycle est de 27 secondes, la température de l'appareil est maintenue constamment à 80°C. On obtient de cette façon de petits barreaux normalisés (50 x 6 x 4 mm) incolores, partiellement cristallisés, ayant les valeurs mesurées indiquées dans le tableau I (voir ci-dessous).

**EXEMPLE COMPARATIF A :**

On répète le procédé décrit à l'exemple 1 à cette différence près toutefois qu'on ne sert pas du polyamide. Les valeurs mesurées sur les éprouvettes normalisées ainsi fabriquées sont également indiquées dans le tableau I.

**EXEMPLE COMPARATIF B :**

On répète le procédé qui a été décrit à l'exemple A mais en y apportant les modifications suivantes : la température du cylindre est abaissée à 245°C et la durée du cycle est augmentée à 37 secondes.

**T A B L E A U I**

Propriété	Exemple 1	Essai comparatif A	Essai comparatif B
Couleur, aspect	incolore, partiellement cristallisé	jaunâtre, partiellement cristallisé mais zones amorphes sur les bords	beige clair à incolore, partiellement cristallisé
Viscosité relative	2,10	1,64	2,10
Résilience sur éprouvette entaillée (DIN 53453), en cm. kg/cm <sup>2</sup>	6,40	2,70	5,80
Résilience avec flexion (DIN 53453), en cm.kg/cm <sup>2</sup>	89,4	89,1	76,2

Cette comparaison montre nettement que la composition de l'invention subit, dans les mêmes conditions de façonnage, une dégradation et une redistribution aléatoire bien moins importantes que celle de l'essai comparatif A, ce qui est indiqué par la diminution de la viscosité. On voit également que la matière à mouler conforme à l'invention, bien qu'ayant été travaillée à une température plus élevée, a des propriétés mécaniques légèrement supérieures à celles de l'éprouvette de comparaison B qui a été travaillée dans des conditions plus douces. Alors que ces réactions de dégradation et de réarrangement ont un effet relativement faible sur la résilience en flexion on constate une amélioration particulièrement importante pour les produits de l'exemple 1 dans la résilience sur barreau entaillé.

#### EXEMPLE 2 :

A 200 g d'un poly-(téréphtalate de butane-diol-1,4) (PTB) on ajoute 100 g d'un co-PTB qui contient dans sa chaîne 40% en moles de radicaux d'acide sébacique, et on ajoute 1% de polyamide 6-6. Le mélange contient en outre 0,1% d'acétate de calcium et 0,1% de phosphite de triphényle.

On moule ce mélange sur une machine de moulage par injection à vis, avec une durée de cycle de 27 secondes, à une température de 240°C dans la zone d'alimentation et de 260°C dans la partie inférieure de la vis, de manière à obtenir des petits barreaux normalisés. Ceux-ci ont les propriétés indiquées dans le tableau II.

#### ESSAI COMPARATIF C :

On répète l'exemple 2 mais on ne se sert pas du polyamide 6-6.

T A B L E A U II

Propriété	Exemple 2	Essai comparatif C
Résilience sur barreau entaillé (DIN 53453) en cm.kg/cm <sup>2</sup>	9,10	9,10
Module E (DIN 53423)	930 N/mm <sup>2</sup>	649 N/mm <sup>2</sup>
Résistance à la flexion (max.) (DIN 53423)	50,1 N/mm <sup>2</sup>	44,1 N/mm <sup>2</sup>

De cet exemple également il ressort que la compo-

sition conforme à l'invention a des propriétés nettement meilleures, ce qui peut à nouveau être attribué à la diminution de la redistribution aléatoire.

#### EXEMPLES 3 à 9 :

- 5 On mélange bien des poids égaux d'un poly-(téréphthalate de butane-diol-1,4) ("CRASTIN S 600") et un polycarbonate ("Makrolon 3000"), sous la forme de granulés, puis, ayant ajouté ou non au mélange un polymère contenant des groupes amides, on le sèche pendant 15 heures à 120°C sous 30 torrs. On travaille  
10 tous les mélanges, en maintenant constamment les conditions indiquées ci-dessous, au moyen d'une machine de moulage par injection à vis, de manière à fabriquer des petits barreaux normalisés. On ne fait varier que les températures du cylindre afin d'agir sur les réactions de dégradation et de transestérification.  
15

	Température de l'appareil	80°C
	pression de fermeture	15 atm.
	pression d'injection	60 atm.
	pression complémentaire	60 atm.
20	vitesse de rotation de la vis	300 t/minute
	puissance de chauffage de la buse	50 %
	temps d'injection et de maintien en pression complémentaire	15 secondes
	temps de fermeture	23 secondes
25	durée du cycle	27 secondes .

(Les pressions en atmosphères sont comptées au-dessus de la pression atmosphérique).

- On indique, dans le tableau III (voir ci-dessous), les mélanges de granulés mis en jeu, les conditions de façonnage  
30 et les valeurs que l'on a mesurées, sur les barreaux normalisés, pour la viscosité relative (solutions à 1% dans phénol-tétrachloroéthane, à 30°C), ainsi que l'aspect.

- On voit que, grâce à l'addition des polymères contenant des groupes amides, d'une part la diminution des poids moléculaires  
35 est ralentie et, d'autre part, les éprouvettes selon l'invention sont encore partiellement cristallisées, même à des températures assez élevées du cylindre, alors que les éprouvettes de comparaison sont amorphes (pour des températures de 280 et 300°C dans le cylindre), ce qui doit être attribué à une forte redis-



tribution aléatoire.

Le dessin annexé représente les courbes de la viscosité relative des exemples 3 à 5 d'une part et des exemples comparatifs D, E et F d'autre part. On voit très nettement que les  
5 réactions de redistribution aléatoire et de dégradation, qui commencent à 270-290°C, sont fortement inhibées par la présence des additifs conformes à l'invention.

Voir tableau page suivante

T A B L E A U III.

Essai	Mélange	Températures dans le cylindre (°C)		Viscosité relative ( $\eta_{rel}$ )	Aspect pc = partiellement cristallisé a = amorphe
		zone 1	zone 2		
Essai comparatif D	PC + PTB = 1:1	240	260	2,02	pc, jaunâtre
Essai comparatif E	PC + PTB = 1:1	270	290	1,78	pc, jaune
Essai comparatif F	PC + PTB = 1:1	280	300	1,56	a jaune brun
Exemple 3	PC + PTB = 1:1 + 1% de polyamide 6-6 par rapport au mélange total	240	260	2,05	beige à incolore, pc
Exemple 4	PC + PTB = 1:1 + 1% de polyamide 6-6, par rapport au mélange total	270	290	1,85	jaune pâle, pc
Exemple 5	PC + PTB = 1:1 + 1% de polyamide 6-6 par rapport au mélange total	280	300	1,79	jaune, pc
Exemple 6	PC + PTB = 1:1 + 3% de polyamide 12 par rapport à PC+PTB	240	260	2,08	jaune clair, pc

(à suivre)

T A B L E A U III (fin)

Essai	Mélange	Températures dans le cylindre (°C)		Viscosité relative ( $\eta_{rel}$ )	Aspect pc = partiellement cris- tallisé a = amorphe
		zone 1	zone 2		
Exemple 7	PC + PTB = 1:1 + 3 % de polyamide 12 par rapport à PC + PTB	280	300	1,79	jaune, pc
Exempl 8	PC + PTB = 1:1 + 1% de polyacrylamide	280	300	1,91	jaune
Exemple 9	PC + PTB = 1:1 + 2% de "Trogamide"	280	300	1,72	jaune

## EXEMPLES 10 et 11 :

En opérant comme dans les exemples 3 à 9 on travaille le mélange polycarbonate/polytéréphtalate de butane-  
diol (PC/PTB = 1:1) décrit dans ces exemples, après y avoir  
ajouté 0,2% de polyamide 6-6 ou 5% de polyamide 6-6. Les barreaux  
normalisés ainsi fabriqués ont les propriétés indiquées dans le  
tableau IV ci-dessous, en regard de celles de barreaux de l'essai  
comparatif D. Les températures dans le cylindre sont, pour  
l'essai D de même que pour les exemples 10 et 11, de 240°C  
(zone 1) et de 260°C (zone 2).

T A B L E A U IV

Propriété	Exemple 10 PC/PTB=1:1+ 0,2% de PA 6-6	Exemple 11 PC/PTB=1:1+ 5,0% de PA 6-6	Essai com- paratif D
Viscosité relative	2,04	2,03	2,02
Résistance à la flexion (max) (DIN 53423), en N/mm <sup>2</sup>	98,52	99,72	97,25
Flèche au maximum de la résistance à la flexion (DIN 53423), en mm	4,97	4,98	4,79
Résilience (DIN 53453) en N.cm/mm <sup>2</sup>	11,1	10,2	9,6

Mêmes les produits travaillés dans ces condi-  
tions douces (températures du cylindre : 240/200°C) présentent,  
bien que les viscosités se situent dans le même intervalle,  
une amélioration des propriétés mécaniques due à l'addition du  
polyamide. Cette addition peut être très faible (0,2%) dans le  
cas de l'exemple 10) ou être relativement grande (5% dans le  
cas de l'exemple 11) sans que les propriétés soient influencées  
défavorablement. La quantité nécessaire dépend de la température  
du façonnage et de la nature du mélange de polymères.

**EXEMPLE 12 :**

A un mélange de poids égaux de PTB et de PC, tel que celui qui a été utilisé dans les exemples 3 à 9, on ajoute 1,5 partie de polyamide 6-6 (PA 6-6) et 0,5 partie de phosphite de tri-n-octadécyle et on travaille ce mélange au moyen d'une machine de moulage par injection à vis Arburg "Allrounder 100U" de la façon suivante :

	température de la zone 1	:	250°C
	température de la zone 2	:	270°C
10	puissance de chauffage de la buse	:	50%
	pression de fermeture	:	10 atm.
	pression d'injection	:	60 atm.
	pression complémentaire	:	60 atm.

15 La durée du cycle est de 27 secondes.

**Essai comparatif G :**

On travaille le mélange PC/PTB exactement comme décrit à l'exemple 12 mais ce mélange ne contient aucune espèce d'additif ("Essai zéro").

20 **Essai comparatif H :**

Le mélange PC/PTB est travaillé de la même façon qu'à l'exemple 12 mais ce mélange ne contient que le phosphite de tri-octadécyle, stabilisant connu, en la même quantité, c'est-à-dire 0,5%.

25 **Essai comparatif I :**

On travaille le mélange PC/PTB de la manière décrite à l'exemple 12. Toutefois le mélange contient simplement 0,5% de phosphite de triphényle (stabilisant connu).

30 Les éprouvettes (barreaux normalisés) fabriquées selon l'exemple 12 et selon les essais comparatifs G, H et I ont les propriétés indiquées dans le tableau V.

T A B L E A U V

	Propriété	Exemple 12	Essais comparatifs		
			G	H	I
5	Résistance à la flexion (max.) (DIN 53423), en N/mm <sup>2</sup>	103,8	101,5	101,8	100,6
10	Résilience (DIN 53453), N.cm/mm <sup>2</sup>	11,32 pas de rupture	9,85 rupture	10,16 rupture	9,89 rupture

Cet exemple 12 montre l'action qu'exerce l'addition du polyamide sur le mélange PC/PTB. Cette action est très nette même lorsqu'on ajoute au mélange PC/PTB, en plus du polyamide, un composé du phosphore. Les résultats des essais comparatifs H et I sont inférieurs tant en ce qui concerne la résistance à la flexion qu'en ce qui concerne la résilience.

#### EXEMPLE 13 :

On mélange 3 parties de polytéraphthalate de butane-diol ("CRASTIN S600") avec 7 parties d'un copoly-  
 ester macromoléculaire dérivant, d'une part, du butane-diol et, d'autre part, d'un mélange au rapport 98:2 de diphénylamino-2 bis-(éthoxycarbonyl-4 anilino)-4,6 triazine-1,3,5 et d'acide dimère. Après avoir ajouté 1,5% de polyamide 6-6 et 0,5% de phosphite de tri-octadécyle on travaille le mélange au moyen de la machine citée à l'exemple 12 pour en faire des petits barreaux normalisés, les conditions appliquées pour le moulage étant les suivantes :

zone d'alimentation : 280°C,  
 zone de plastification : 300°C,  
 puissance de chauffage de la buse : 30%,  
 pression de fermeture : 10 atm.  
 pression d'injection : 50 atm.  
 pression complémentaire : 50 atm.  
 durée du cycle : 27 secondes.

ESSAI COMPARATIF K :

On répète l'exemple 13 avec cette différence toutefois qu'on ne se sert ni du polyamide ni du phosphite. On obtient les résultats suivants :

5

T A B L E A U VI

Propriété	Exemple 13	Essai comparatif K (essai zéro)
Résistance à la flexion (DIN 53423) en N/mm <sup>2</sup>	47,6	37,2
10 Résilience (DIN 53453) en N.cm/mm <sup>2</sup>	1,30 rupture	0,55 rupture

EXEMPLE 14 :

On ajoute 2% de PA 6-6 à un mélange constitué de 80 parties d'un polyarylate dérivant, d'une part, d'acide téréphtalique et d'acide dimère (49:1) et, d'autre part, du bis-phénol A, et de 20 parties de polytéréphtalate de butane-diol, et on travaille le mélange au moyen d'une machine de moulage par injection à vis (Arburg Allrounder 100U) dans les conditions indiquées ci-dessous.

température :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{zone I : } 200^{\circ}\text{C} \\ \text{zone II: } 340^{\circ}\text{C} \end{array} \right.$

pression de fermeture : 10 atm.

25 pression d'injection : 60 atm.

pression complémentaire: 60 atm.

chauffage de la buse : 30%

durée du cycle : 26 secondes.

Sur les barreaux éprouvettes on mesure les valeurs indiquées dans le tableau VII.

30 ESSAI COMPARATIF M :

Un mélange identique à celui de l'exemple 14 mais non additionné de PA 6-6 est travaillé et essayé comme à l'exemple 14.

T A B L E A U VII

	Exemple 14	Essai comparatif M (essai zéro)
5 Résistance à la flexion (DIN 53423) en N/mm <sup>2</sup>	13,2	10,1
Flèche à la rupture (DIN 53423) en mm	0,38	0,31

On constate là encore l'effet stabilisant du polyamide.

10 EXEMPLE 15 :

A un mélange de 40 parties de polytéréphtalate d'éthylène-glycol et de 60 parties de polytéréphtalate de butane-diol on ajoute 2% de polyamide 6-6 et on travaille le mélange sur une machine de moulage par injection à vis.

- 15 Zone d'alimentation 260°C chauffage de la buse 50%  
 zone de plastification 280°C pression de fermeture 17 atm.  
 température de l'appareil 130°C pression d'injection et  
 pression complémentaire: chacune  
 60 atm.  
 durée du cycle : 28 secondes.

20 ESSAI COMPARATIF N : ( Echantillon zéro) .

On procède comme à l'exemple 15 mais sans utiliser le PA 6-6.

ESSAI COMPARATIF O :

- 25 On fabrique des éprouvettes de la manière décrite à l'exemple 15 mais, au lieu du polyamide 6-6, on ajoute 0,7% de phosphite de tri-octadécyle.

Le tableau VIII suivant permet de comparer les résultats de l'exemple 15 à ceux des exemples comparatifs N et O.



T A B L E A U    V I I I

Propriété	Exemple 15	Essais comparatifs	
		N	O
5 Résistance à la flexion (max) (DIN 53423) en N/mm <sup>2</sup>	96,03	92,03	91,98
10 Résistance à la flexion (rupture) (DIN 53423) en N/mm <sup>2</sup>	70,65	63,11	64,04
Flèche (DIN 53423) en mm	5,73	5,07	5,21

On voit que l'addition du phosphite n'apporte que de légères améliorations tandis que les matières à mouler conformes à l'invention ont des résistances et une flexibilité (flèche) nettement meilleures.

#### EXEMPLE 16 :

A un mélange de polycarbonate (80 parties) et de poly- (sébaçate d'hexaméthylène-glycol) (20 parties) on ajoute 1,5% de polyamide 6-6 et on moule le mélange par injection de la façon suivante :

zone I : 100°C ; Zone II : 260°C; réglage de la température de la buse : 30%; température de l'outil : 20°C; pression de fermeture : 10 atmosphères; pression d'injection et pression complémentaire : 50 atm. ; durée du cycle : 25 secondes.

Les éprouvettes ainsi fabriquées ont les propriétés indiquées dans le tableau IX ci-dessous.

#### ESSAI COMPARATIF P :

On opère comme à l'exemple 16 mais sans utiliser le polyamide 6-6 (essai zéro).

T A B L E A U IX

	Propriété	Exemple 16	Essai comparatif P
5	Résistance à la flexion (max) (DIN 53423) en $N/mm^2$	106,8	103,2
	Résistance à la flexion (rupture) (DIN 53423) en $N/mm^2$	66,6	57,8

## EXEMPLE 17 :

- 10 On mélange 85 parties de polytéréphtalate de butane-  
diol avec 15 parties de poly-(sébaçate d'hexaméthylène-glycol)  
et on ajoute 1,5% de polyamide 6-6. On homogénéise ce mélange  
pendant 10 minutes dans un appareil à agitateur chauffé à  
280°C, dans un courant d'azote. On fait sortir le mélange sous  
15 azote, on le laisse refroidir, on le granule et on le moule par  
injection, au moyen de la machine à vis Arburg-Allrounder 100U,  
en petits barreaux normalisés.

ESSAI COMPARATIF Q :

- On répète l'exemple 17 mais sans ajouter le polyamide  
20 6-6 (essai zéro).

ESSAI COMPARATIF R :

- On répète l'exemple 17 mais, au lieu du polyamide 6-6,  
on ajoute 0,5% de phosphite de triphényle.

T A B L E A U X

25	Propriété	Exemple 17	Essai com- paratif Q	Essai compa- ratif R
	Module E (DIN 33457) en $N/mm^2$	1795	1742	1773
30	Résistance à la flexion (max) en $N/mm^2$ (DIN 53423)	79,9	73,5	76,0

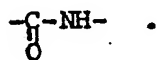
## REVENDEICATIONS

1.- Matière à mouler thermoplastique constituée d'un mélange :

- a) d'un polyester linéaire thermoplastique A et
- b) d'au moins un polyester linéaire thermoplastique B différent de A et/ou au moins 3% en poids, par rapport au polyester A,
- d'un polycarbonate,

matière à mouler caractérisée en ce qu'elle contient éventuellement en plus d'additifs supplémentaires usuels :

- c) de 0,1 à 50% en poids, par rapport à l'ensemble constitué par les polyesters A et B et éventuellement le polycarbonate, d'au moins un polymère contenant des groupes



2.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient :

- a) de 2 à 98% en poids, de préférence de 10 à 90% en poids, du polyester A et
- b) de 98 à 2% en poids, de préférence de 90 à 10% en poids, du polyester B et/ou du polycarbonate, par rapport aux polyesters a) et b) présents.

3.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce que les polyesters A et B sont des homopolyesters ou copolyesters dérivant d'acides dicarboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et diols aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, ou d'acides hydroxy-carboxyliques aromatiques ou aliphatiques.

4.- Matière à mouler selon la revendication 3, caractérisée en ce que les acides dicarboxyliques aliphatiques contiennent de 2 à 40 atomes de carbone, les acides dicarboxyliques cyclo-aliphatiques de 6 à 10, les acides dicarboxyliques aromatiques de 8 à 14, les acides hydroxy-carboxyliques aliphatiques de 2 à 12 et les acides hydroxy-carboxyliques aromatiques de 7 à 14.

5.- Matière à mouler selon la revendication 3, caractérisée en ce que le diol aliphatique contient de 2 à 12 atomes de carbone, le diol cycloaliphatique de 5 à 8 et le diol aromatique de 6 à 16.

6.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polycarbonate est le polycarbonate du

bis-phénol A.

7.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester A est constitué d'au moins 25% en moles, de préférence d'au moins 40% en moles, d'acides dicarboxyliques aromatiques et d'au moins 25% en moles, de préférence d'au moins 40% en moles, d'alcane-diols en  $C_2-C_{12}$  par rapport au polyester.

8.- Matière à mouler selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'alcane-diol est l'éthylène-glycol, le triméthylène-glycol, le tétraméthylène-glycol ou l'hexaméthylène-glycol.

9.- Matière à mouler selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'acide dicarboxylique aromatique est l'acide téréphtalique et/ou l'acide isophtalique.

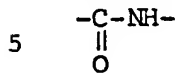
10.- Matière à mouler selon la revendication 7, caractérisée en ce que le polyester B est un polycarbonate et/ou un homopolylester ou copolylester dérivant d'acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques, d'acides hydroxy-carboxyliques aliphatiques ou aromatiques et de diols aliphatiques ou aromatiques.

11.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester A est un polytéréphtalate d'alkylène-glycol, en particulier le polytéréphtalate d'éthylène-glycol ou le polytéréphtalate de butane-diol-1,4.

12.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyester B est un polycarbonate, un polytéréphtalate de butane-diol-1,4, un copolylester constitué d'au moins 20% en moles d'acides dicarboxyliques aromatiques, de préférence d'acide téréphtalique et/ou d'acide isophtalique, et d'au moins 25% en moles d'alcane-diols en  $C_2-C_{12}$ , une poly-lactone ou un polyester constitué d'acides dicarboxyliques aliphatiques en  $C_2-C_{40}$  et de diols aliphatiques, plus particulièrement d'alcane-diols en  $C_2-C_{12}$ .

13.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce que les polyesters A et B ont une viscosité relative d'au moins 1,3, de préférence comprise entre 1,5 et 3,5, ladite viscosité relative étant mesurée à 30°C sur une solution de 1 g du polyester dans 100 ml d'un mélange à parties égales de phénol et de tétrachloro-éthane symétrique.

14.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 à 20% en poids d'un polymère contenant des groupes



15.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,1 à 7,5% en poids, de préférence de 0,5 à 5% en poids, d'un polymère contenant des groupes -CO-NH-.

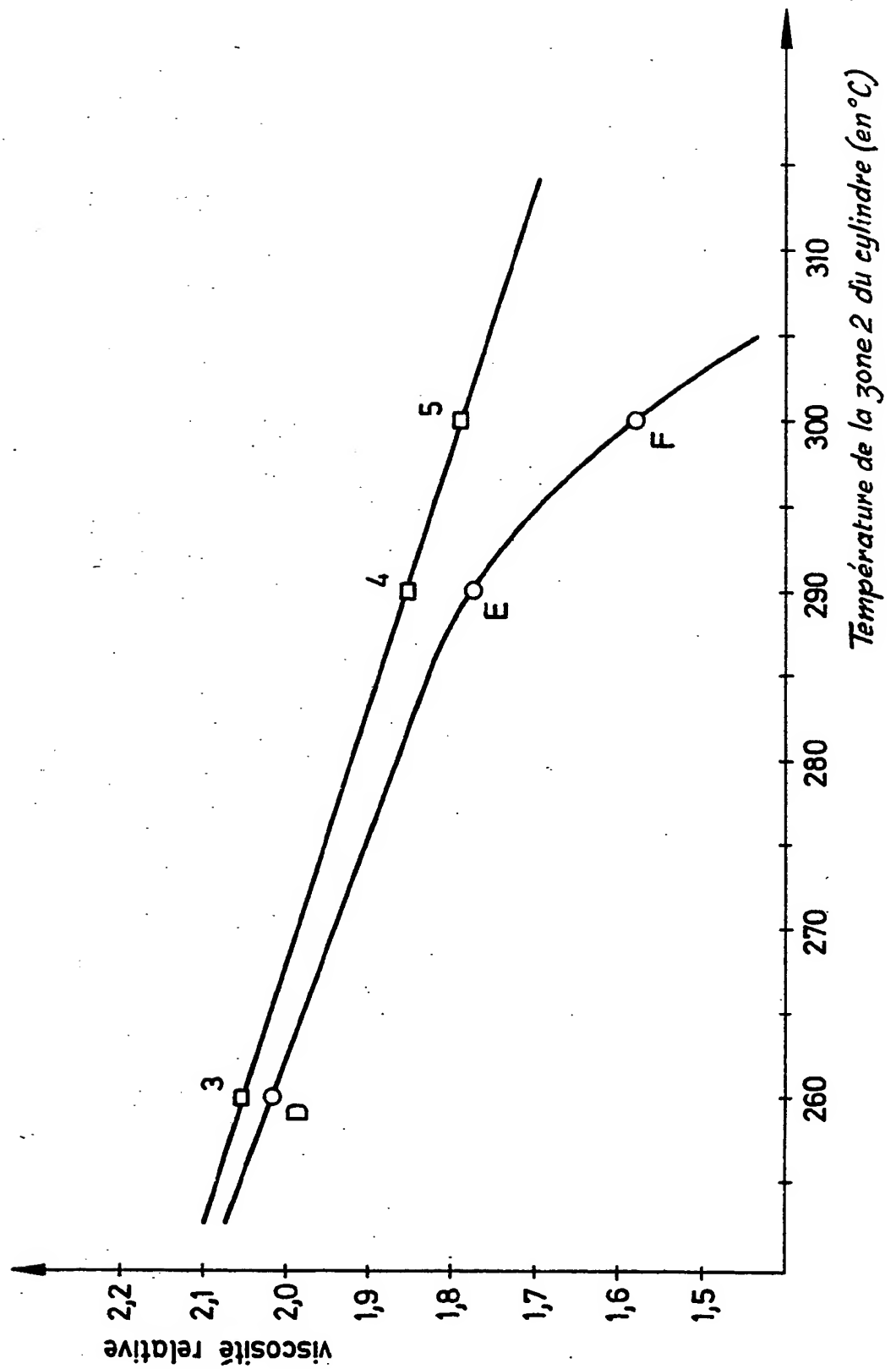
10 16.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère contenant des groupes -CO-NH- est un polyamide.

17.- Matière à mouler selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polymère à groupes -CO-NH- est le polyamide  
15 6, le polyamide 6-6, le polyamide 11 ou le polyamide 12.

18.- Procédé pour stabiliser des matières à mouler thermoplastiques constituées d'un mélange a) d'un polyester linéaire thermoplastique A et

20 b) d'au moins un polyester linéaire thermoplastique B différent de A et/ou d'au moins 3% en poids, par rapport au polyester A, d'un polycarbonate,

procédé caractérisé en ce qu'on incorpore à la matière à mouler de 0,1 à 50% en poids, par rapport à l'ensemble des polyesters A et B et éventuellement du polycarbonate, d'un ou plusieurs  
25 polymères contenant des groupes -CO-NH-.



PTO 02-0635

CY=FR DATE=19780623 KIND=A1  
PN=2 372 199

POLYESTER BASED THERMOPLASTIC MOLDING MATERIAL  
[Matière à mouler thermoplastique à base de polyesters]

Ciba-Geigy AG

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
Washington, D.C. November 2001

Translated by: FLS, Inc.

PUBLICATION COUNTRY	(10):	FR
DOCUMENT NUMBER	(11):	2 372 199
DOCUMENT KIND	(12):	A1
	(13):	Published Application
PUBLICATION DATE	(43):	197806231
PUBLICATION DATE	(45):	
APPLICATION NUMBER	(21):	77 35160
APPLICATION DATE	(22):	19771123
ADDITION TO	(61):	
INTERNATIONAL CLASSIFICATION	(51):	C08L 67/00, 69/00, 77/00
DOMESTIC CLASSIFICATION	(52):	
PRIORITY COUNTRY	(33):	CH
PRIORITY NUMBER	(31):	14.773/76
PRIORITY DATE	(32):	19761124
INVENTOR	(72):	
APPLICANT	(71):	Ciba-Geigy AG.
TITLE	(54):	POLYESTER BASED THERMOPLASTIC MOLDING MATERIAL
FOREIGN TITLE	(54A):	Matière à mouler thermoplastique à base de polyesters



The present invention pertains to a thermoplastic molding material consisting of a mixture of different linear polyesters, which is stabilized by the presence of polymers containing -CO-NH- groups. /1\*

Thermoplastic polyesters, for example, butanediol polyterephthalates, polycarbonates, polylactones, and poly-(hydroxyphenyl-benzoates) are valuable materials which have been introduced into industry. However, in many cases, it is desirable to be able to modify all properties of these polymers in order to be well suited to the different possibilities of use.

For this, in addition to the use of copolymers, it has been proposed to use mixtures of different polyesters as thermoplastic molding materials. Thus, for example, mixtures of polyethylene terephthalate and butanediol-1,4 polyterephthalate (first published issue of the Federal Republic of Germany patent claim No. 2 255 654, and the Japanese patent claim No. 91 311/68), as well as mixtures of polyethylene terephthalate and polycarbonates, which are protected from thermal degradation by acid anhydrides (Japanese patent claim published under No. 72 17909) are known. The first published issue of the Federal Republic of Germany patent claim No. 2 414 849 describes mixtures of butanediol polyterephthalate and polycarbonates, which are

---

\*Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

protected from dye deterioration by adding phosphorus compounds.

Through the United States patent No. 3 714 772, thermostable polyester fibers for tire cables are known. The stability is ensured by adding a polyamide and small amounts of a polycarbonate. The problem of stabilizing mixtures of different polyesters is not covered in this patent.

During processing operations done on the polyesters in particular on polyester mixtures, generally at the temperatures necessary for these operations, a decrease in molecular weight occurs. When polyesters are mixed in the melted state, and when molding materials consisting of mixtures of polyesters are worked, an additional problem arises, that is, the reaction of the constituents together, for example, by transesterification. This reaction, which is called "random redistribution", yields copolyesters, and ends in important alterations of all properties of the mixtures, in relation to the initial state. At the same time, the thermal degradation is accelerated. Also, another result is that it is often difficult to make molded objects from these molding materials consisting of mixtures with properties which can be reproduced, and to choose the optimal fabrication conditions. Because of these disadvantages, not yet overcome until now, it has sometimes occurred that molding materials consisting of polyester mixtures have only found limited uses.

12

The Claimant have therefore searched for a stabilizing additive for polyester mixtures, which prevents thermal degradation, and reactions of the components of the mixtures between themselves (random redistribution), this additive must only alter the properties of the mixtures very little, or contribute to modifications in an interesting sense. One has also sought to prepare a molding material consisting of polyester mixtures, which contains an additive of this type, stabilizing against accelerated thermal degradation, and from the reactions of the components of the mixtures between themselves.

The purpose of this invention is the use of 0.1 to 50% in weight of polymers containing -CO-NH- groups as a stabilizing additive in the thermoplastic molding materials consisting of:

- a) a thermoplastic linear polyester **A**, and
- b) at least one thermoplastic linear polyester **B** different from **A** and/or at least 3% in weight in relation to polyester **A** of a polycarbonate.

The invention also pertains to a thermoplastic molding material consisting of a mixture of:

- a) a thermoplastic linear polyester **A**, and
- b) at least one thermoplastic linear polyester **B** different from **A** and/or at least 3% in weight in relation to polyester **A** of a polycarbonate,

molding material characterized by the fact that it contains,

eventually, in addition to other additives:

c) from 0.1 to 50% in weight in relation to the total of  
polyesters **A** and **B**,

13

and eventually a polycarbonate of at least one polymer containing  
the groups 
$$\begin{array}{c} \text{-C-NH-} \\ || \\ \text{O.} \end{array}$$

The relative viscosity of polyesters **A** and **B** is preferably at least 1.3, especially from 1.5 to 3.5, measured at 30°C on a solution of 1 g of polyester in 100 ml of a mixture of equal parts of phenol, and symmetrical ethane tetrachloride. The polycarbonates preferably have a molecular weight of at least 10,000, and whose upper limit is the one imposed by the preparation possibilities. The -CO-NH- group polymers must be stable at the temperatures applied during the incorporation and processing operations, and they must not undergo thermal degradation or only in a negligible amount.

The composition of each of the constituents a) and b) of the molded material according to the invention depends in general on all of the desired properties or desired transformations, which must be effected on a polyester.

It is thus often sufficient to add at the most 1% in weight in relation to constituents a) and b) to polyester **A** in order to obtain the desired modification, for example, concerning the processing properties of the molded material or the mechanical

properties of the molded objects made with this molding material. Generally however, more than 1% in weight is used. The molded material according to the invention therefore contains preferably:

- a) from 2 to 98% in weight, or better, from 10 to 90% in weight of polyester **A**, and
  - b) from 98 to 2% in weight or better from 90 to 10% in weight of polyester **B** and/or polycarbonate,
- in relation to the polyesters present in a) and b).

Numerous polyesters which can be used in the molded material according to the invention are known. Polyesters **A** and **B** can be homopolyesters or copolyesters deriving from dicarboxylic acids and diols or aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydroxycarboxylic acids.

The aliphatic dicarboxylic acids can contain from 2 to 40 /4 carbon atoms, the cycloaliphatic dicarboxylic acids from 6 to 10 carbon atoms, the aromatic dicarboxylic acids from 8 to 14 carbon atoms, the aliphatic hydroxycarboxylic acids from 2 to 12 carbon atoms, and the aromatic or cycloaliphatic aliphatic hydroxycarboxylic acids from 7 to 14 carbon atoms.

The aliphatic diols can contain from 2 to 12 carbon atoms, the cycloaliphatic diols from 5 to 8, and the aromatic diols from 6 to 12.

"Aromatic diols" means diols in which the two hydroxy groups are carried by hydrocarbon radicals of an aromatic nature.

It is also possible that polyesters A and B be branched in small quantities, for example, from 0.1 to 3% in moles of monomers with a functionality greater than 2 (for example, pentaerythritol, or trimellitic acid).

The monomers can be distributed randomly in copolyesters A and B, or be distributed in sequences. The polycarbonate and polyester copolymers will also be called polyesters, in this present paper.

The dicarboxylic acids can be saturated linear or branched aliphatic dicarboxylic acids, aromatic dicarboxylic acids and cycloaliphatic dicarboxylic acids.

For aliphatic dicarboxylic acids, the ones containing from 2 to 40 carbon atoms can be envisioned, for example, oxalic acid, malonic acid, dimethyl malonic acid, succinic acid, octadecylsuccinic acid, pimellic acid, adipic acid, trimethyl adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, and the dimer acids (products of the dimerization of unsaturated aliphatic carboxylic acids, such as oleic acid), alkylated malonic, and succinic acids, such as octadecylsuccinic acid.

For cycloaliphatic dicarboxylic acids, cyclobutanedicarboxylic-1,3 acid, cyclopentane-dicarboxylic-1,3 acid, cyclohexane-dicarboxylic-1,3, and -1,4 acids, the bis-

(carboxymethyl)-1,3, and -1,4 cyclohexanes, and dicyclohexyl-dicarboxylic-4,4' acid can be mentioned, for example.

For aromatic dicarboxylic acids, terephthalic acid, /5  
isophthalic acid, o-phthalic acid, will be used in particular, as well as naphthalene-dicarboxylic-1,3, -1,4, and -2,7 acids, biphenyl- dicarboxylic-4,4' acid, phenylsulfonyl-benzene-dicarboxylic-4,4' acid, trimethyl-1,1,3 carboxy-5 (p-carboxy-phenyl)-3 indane, phenoxy-benzene dicarboxylic-4,4' acid, and bis-(p-carboxyphenyl)-methane.

Preference is given to the aromatic dicarboxylic acids, and among these, more especially to terephthalic acid, isophthalic acid, and orthophthalic acid.

Other suitable dicarboxylic acids are the ones containing -CO-NH- groups; certain are described in the first published issue of the Federal Republic of Germany patent claim No. 2 414 349. Dicarboxylic acids containing nitrogenous heterocyclic cores, for example the ones which derive from carboxy-alkyl, carboxy-phenyl, or carboxy-benzyl mono-amino-s-triazine-dicarboxylic acids (see the first published issues of the Federal Republic of Germany patent claims No. 2 121 184, and 2 533 675), mono-, or carboxy-alkyl, carboxy-phenyl, or carboxy-benzyl bis-hydantoins, benzimidazolone, eventually halogenated, or carboxy-alkyl, carboxy-phenyl, or carboxy-benzyl parabanic acid are also suitable.

The carboxy-alkyl group can contain from 3 to 20 carbon atoms.

The aliphatic diols can be linear or branched aliphatic glycols, in particular the ones which contain from 2 to 12 carbon atoms, more especially from 2 to 6, for example, ethylene glycol, propylene-glycol-1,2, and -1,3, butane-diol-1,2, -1,3, -2,3, and -1,4, pentyl-glycol, neopentyl-glycol, hexane-diol-1,6, and dodecane-diol-1,12. Dihydroxy-1,4 cyclohexane is an example of a suitable cycloaliphatic diol. As for other aliphatic diols which are suitable, we can mention, for example, bis-(hydroxy-methyl)-1,4 cyclohexane, aromatic-aliphatic diols, such as p-xylylene-glycol, and dichloro-2,5 p-xylylene-glycol, bis-( $\beta$ -hydroxy-ethoxy-phenyl)-2,2 propane, as well as poly-oxa-alkylene-glycols, like diethylene-glycol, triethylene-glycol, and other polyethylene-glycols. The alkylene-diols are preferably linear, and they contain 2 to 4 carbon atoms, more especially.

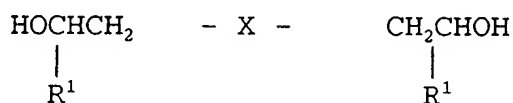
16

The diols that are preferred are the alkylene-diols, dihydroxy-1,4 cyclohexane, and bis-(hydroxy-methyl)-1,4 cyclohexane. Ethylene glycol, and butanediol-1,4 are especially suitable.

Other suitable diols are the bis-phenol  $\beta$ -hydroxy-alkyls, in particular  $\beta$ -hydroxy-ethyl, such as bis-[( $\beta$ -hydroxy-ethoxy)-4 phenyl]-2,2 propane. Other bis-phenols are mentioned below.



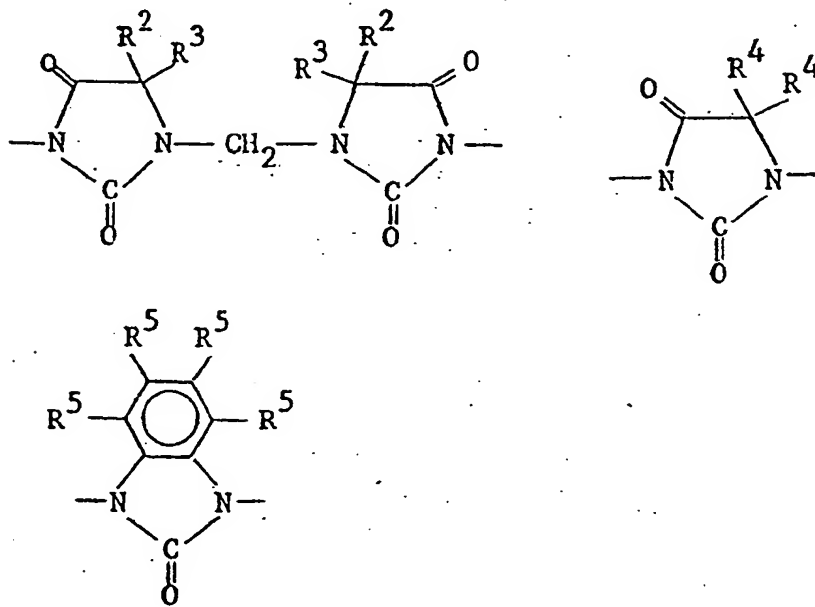
Another group of aliphatic diols is constituted by the ones having the general formula:



in which

$\text{R}^1$  represents a methyl radical, or better, a hydrogen atom, and

X represents a radical having one of the following formulas



in which  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ , and  $\text{R}^4$  each represent, independently from each other, an  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  alkyl radical, or together create a tetramethyl, or pentamethyl radical, and the  $\text{R}^5$  each represent, independently from each other, a hydrogen, chlorine, or bromine atom.

17

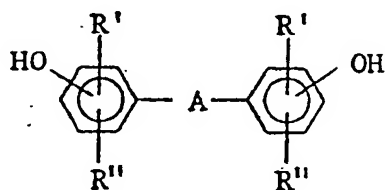
These diols are known, and described for example, in the Federal Republic of Germany patents (first published issues) Nos.

1 812 003, 2 342 432, 2 342 372, and 2 453 326. Here are some examples:

N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl) dimethyl-5,5 hydantoin,  
N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxypropyl) dimethyl-5,5 hydantoin,  
methylene-bis[N -( $\beta$ -hydroxyethyl) methyl-5 ethyl-5 hydantoin],  
methylene-bis[N -( $\beta$ -hydroxyethyl) dimethyl-5,5 hydantoin],  
N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl) benzimidazolone,  
N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl) tetrachlorobenzimidazolone, and  
N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyethyl) tetrabromobenzimidazolone.

In the formulas which have just been given, it is preferable that  $R^1$  represents a hydrogen atom, that  $R^2$ ,  $R^3$ , and  $R^4$  each represent a methyl radical, and that the  $R^5$  all be identical, and each represent either a hydrogen atom, a chlorine atom, or a bromine atom.

For aromatic diols, diphenols with one core can be envisioned, and especially aromatic diphenols with two cores, each one carrying a hydroxy group. The aromatic cores are phenylene, or naphthylene cores. For example, we can mention, in addition to hydroquinone, the bis-phenols, which are represented by the following formula:



The hydroxy groups can be at meta, but they are preferably at para. In this formula, R', and R" can represent C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alkyl radicals, halogens like chlorine, and bromine, and especially hydrogen atoms. A can be a direct link, an -O-, -S-, or -SO<sub>2</sub>- bridge, an alkylidene, cyclo alkylidene, or alkylene radical, substituted eventually.

Here are some examples of alkylidene radicals, eventually substituted: ethylidene, propylidene-1,1, or -2,2, butylidene-2,2, isobutylidene-1,1, pentylidene, hexylidene, heptylidene, octylidene, dichloroethylidene, and trichloroethylidene.

18

As eventually substituted alkylene radicals, we can mention, for example, methylene, ethylene, phenylmethylene, diphenylmethylene, and methylphenyl-methylene radicals.

As examples of cyclo-alkylidene radicals, we can mention the cyclopentylidene, cyclohexylidene, cycloheptylidene, and cyclo-octylidene radicals.

Here is a list of bis-phenols, as an example:

bis-(p-hydroxyphenyl) oxide, and sulfide,  
bis-(p-hydroxyphenyl)-sulfone,  
(p-hydroxyphenyl)methane,  
bis-(p-hydroxyphenyl)-1,2 ethane,  
phenyl-bis-(p-hydroxyphenyl)-methane,  
diphenyl-bis-(p-hydroxyphenyl)-methane,  
bis-(hydroxy-4 methyl-3 phenyl)-2,2 propane,

bis-(p-hydroxyphenyl)-1,1, and -2,2 butane,  
dichloro-1,1, and trichloro-1,1,1 bis-(p-hydroxyphenyl)-2,2  
ethane,  
bis-(p-hydroxyphenyl)-1,1 cyclopentane,  
and especially:  
bis-(p-hydroxyphenyl)-2,2 propane (or bisphenol A), and,  
bis-(p-hydroxyphenyl)-1,1 cyclohexane (or bisphenol C).

The polyesters deriving from hydroxy-carboxylic acids are,  
among others, polycaprolactone, polypivalolactone, the polyesters  
deriving from hydroxy-4 cyclohexane-carboxylic acid, and the ones  
deriving from hydroxy-4 benzoic acid.

The suitable polycarbonates derive from the bisphenols which  
were mentioned above. Bisphenol A polycarbonate is most  
especially appreciated.

The polyesters **A** and **B** and/or the polycarbonate can be mixed  
in various ways, according to the use that is planned, for  
example, homopolyesters between two, or with copolyesters, and  
polycarbonates, or with polyesters deriving from hydroxy-  
carboxylic acids. Mixtures of copolyesters among themselves can  
also be envisioned. The mixture of copolyesters contains at  
least two constituents, for example, from 2 to 6. Among the  
polyesters, the ones which derive from aromatic dicarboxylic  
acids have had the greatest importance, especially the alkylene-  
glycol polyterephthalates. Therefore we prefer the molded

/9

materials according to the invention in which polyester **A** consists of at least 25% in moles, preferably at least 40% in moles, of aromatic dicarboxylic acids, and at least 25% in moles, preferably at least 40% in moles, of C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkylidene-glycols in relation to the polyester.

In particular in this case, the alkylene-glycol is ethylene-glycol, or tri-, tetra-, or hexa-methylene-glycol, and the aromatic dicarboxylic acid is terephthalic acid, and/or isophthalic acid. Polyester **B** is then a polycarbonate, and/or a homopolyester, or copolyester deriving from hydroxy-carboxylic acids, or aliphatic dicarboxylic, cycloaliphatic, or aromatic acids, and aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic diols.

Polyester **A** is preferably an alkylene-glycol polyterephthalate, more especially the ethylene-glycol, or butanediol polyterephthalate.

Polyester **B** is preferably a polycarbonate, ethylene-glycol polyterephthalate, a copolyester formed of at least 20% in moles of aromatic dicarboxylic acids, preferably terephthalic acid, and/or isophthalic acid, and at least 25% in moles of C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkylene-glycols, a polylactone, or a polyester deriving from C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> aliphatic dicarboxylic acids, and aliphatic diols, more especially C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkane-diols.

It is often advantageous to mix a pure polyester with a copolyester with a structure similar to the pure polyester's one,

for example, polyterephthalate butanediol (PTB) with a copolyester of PTB in which the terephthalic acid radicals are replaced by aliphatic dicarboxylic acid radicals.

A preferred sub-group is constituted by mixtures of polyesters in which polyester B is a polycarbonate.

The Claimant has found that the polymers containing the -CO-NH- groups already have an excellent stabilizing effect when they are added in relatively small amounts to the polyester mixture.

In order to obtain a good stabilization, an amount from 0.1 to 7.5% is generally sufficient, preferably from 0.5 to 5%, and more especially from 0.5 to 3% in weight in relation .to the polymer.

The stabilizer proposed according to the invention is a polymer: /10  
because of this fact, it can be used to modify all properties of the polyester mixture in the desired sense, which constitutes a particular advantage of said stabilizer. For this, amounts of 50% in weight and more can be used, for example, up to 80% in weight. When the characteristic properties of the polyester mixture must not be too modified, a smaller amount is added, for example, 20% in weight.

The molecular weight of the polymers containing the -CO-NH- groups can vary in an accepted range. Oligomers can also be used. It is good that these polymers have a relative viscosity of at least 1.2, preferably of 1.3 to 3.5.

The -CO-NH- groups can be found in the chains of the polymers used as it is the case for example for polyamides and polyureas or even in the lateral chains, as it is the case for example for polyacrylamide and polymethacrylamide. The polymers must be stable at the temperatures used for the working the molding materials according to the invention, if one wishes to avoid that said material undergoes damage.

Polyamides which derive from diamines and aliphatic and/or aromatic dicarboxylic acids or aliphatic and/or aromatic amino-carboxylic acids as well as mixtures of these monomers, are especially suited. The amino-carboxylic acids can carry their amino group at  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$ , or  $\omega$  in relation to the carboxy group. Among the dicarboxylic acids, it is appropriate to mention the  $C_2$ - $C_{12}$  aliphatic dicarboxylic acids, in particular  $C_2$ - $C_6$  and the phthalic acids. Among the diamines, we mention in particular the  $C_2$ - $C_{12}$  aliphatic diamines, cyclohexane-diamine-1,4, and diamino-1,4 benzene.

Polyamides as well as macromolecular polycondensates of  $\alpha$ -amino-carboxylic acids are preferred, in particular, polyamide 6, polyamide 6-6, polyamide 11, polyamide 12, polyamide 6-10, polyamide 6-9, as well as the aliphatic-aromatic polyamides (Trogamide), mixtures of these polyamides, and copolyamides deriving from amino-carboxylic acids, dicarboxylic acids, and diamines constituting the polyamides which were just mentioned. /11

The homopolyesters, and copolyesters **A** and **B** are prepared using known industrial processes, for example, by condensation in solution, or azeotropic, by limited surface condensation, melted phase condensation or solid phase condensation, as well as by combinations of these methods according to the nature of the polyester generating derivatives, and the nature of the catalysts used. The catalysts are in particular, amines, mineral, or organic acids, metals, metallic compounds, or mixtures of such elements.

Additives of all kinds can be added during the additional treatment of the melted polyesters, or as soon as before the polycondensation, or even during the mixture of polyesters **A** and **B**. These additives can be fillers, for example, like kaolin, micromica, wollastonite, or metallic powders, fillers with a reinforcing effect, like glass fibers, glass balls, mineral, or organic pigments, brighteners, flatting agents, release agents, products which affect crystallization, fire retardants, nucleating agents, and other stabilizers, such as organo-phosphorus compounds, triphenyl phosphite, for example. The additives can also only be added during the preparation of the molding materials according to the invention, separately, or even incorporated in the polymer containing the -CO-NH- groups.

In order to prepare the molding materials according to the invention, one can regranulate (mix in the melted state, expel,



and cool the melted mass, then granulate) a mixture of polyesters, for example in the form of their granules, or even the separate constituents a) and b), with a polymer containing -CO-NH- groups. For this, ordinary reactors can be used. This preparation is done easily continuously in extruders.

But, mixtures of granules of polyester mixtures, or their separate constituents can also be used with the polymers containing the -CO-NH- groups. It is particularly advantageous to work these mixtures of granules directly to make the molded objects, for example, by injection or by extrusion. /12

In the conditions which must be used for processing, the molding materials according to the invention undergo a thermal degradation which is lower than the one of the unstabilized molding materials, which can be made evident by comparing the viscosities. Moreover, the inter-reactions of the mixture's constituents are attenuated, or slowed, as it can be recognized by comparing the mechanical properties, and the consistencies, for example, the modification of the crystallization nature to the amorphous state.

The molding material according to the invention can be partially crystallized, or amorphous, according to the nature of the constituents that they contain, and the proportions of them. They constitute thermoplastic materials with which molded objects, with valuable properties, can be made, using habitual

processing processes, such as casting, injection molding, and extrusion. These molded objects are in particular, parts of industrial devices, device casings, household utensils, sport utensils, construction elements for the electrical, or electronics industry, electrical insulators, automobile parts, circuits, plates, films, fibers, and semi-finished products, which can be worked by removing chips. Molding materials according to the invention can also be envisioned for coating objects using immersion processes, or coating with powders, as well as thermoplastic glues. Molding materials according to the invention are remarkably well suited for specific applications of all kinds, because it is possible to modify their set of properties in various ways in the desired sense.

The following examples illustrate the present invention. The method used to determine the viscosity has already been described. Except otherwise indicated, the parts, and percentages expressing the amounts of materials are in weight.

EXAMPLE 1:

/13

Mix equal parts of a commercial polycarbonate granule (type 3000, Bayer), and a poly-(butanediol-1,4 terephthalate). Add 1% of a polyamide 6-6 granule to this mixture. Before processing, subject the mixture to preliminary drying at 130°C for 24 hours. Then put the mixture into the feed hopper of a screw type injection molding machine, and work it at a cylinder temperature

of 270°C. The length of the cycle is 27 seconds, the apparatus temperature is maintained constantly at 80°C. In this manner, small standard (50 x 6 x 4 mm) bars are obtained, colorless, partially crystallized, with the measured values indicated in the Table I (see below).

COMPARATIVE EXAMPLE A:

Repeat the process described in Example 1 with the only difference being that no polyamide is used. The values measured on the standard test bars made this way are also indicated in Table I.

COMPARATIVE EXAMPLE B:

Repeat the process that was described in Example 1, but make the following modifications: the cylinder temperature is lowered to 245°C, and the length of the cycle is increased to 37 seconds.

TABLE I

Property	Example I	Comparative test A	Comparative test B
Color, aspect	colorless, partially crystallized	yellowish, partially crystallized but amorphous zones on the edges	light beige to colorless, partially crystallized
Relative viscosity	2.10	1.64	2.10
Notch impact strength (DIN 53453) in cm.kg/cm <sup>2</sup>	6.40	2.70	5.80
Resilience to bending (DIN 53453) in cm.kg/cm <sup>2</sup>	89.4	89.1	76.2

This comparison clearly shows that the composition of the invention undergoes in the same processing conditions, a

/14

degradation and random redistribution much less important than the one in Comparative Test A, which is indicated by the decrease in viscosity. It can also be seen that the molding material according to the invention, although having been worked at a higher temperature, has slightly superior mechanical properties than the ones of the comparison B bar, which was worked in less harsh conditions. While these degradation, and rearrangement reactions have a relatively weak effect on the resilience to bending, a particularly important improvement is observed for the example 1 products in the notch impact strength.

#### EXAMPLE 2:

Add 100 g of a co-PBT, which contains 40% in moles of sebacic acid radicals, to 200 g of poly-(butanediol-1,4 terephthalate) (PBT), and add 1% polyamide 6-6. The mixture contains, in addition, 0.1% of calcium acetate, and 0.1% of triphenyl phosphite.

Mold this mixture in a screw type injection molding machine, with a cycle length of 27 seconds, a temperature of 240°C in the feed area, and 260°C in the lower portion of the screw, in order to obtain small standard bars. They have the properties indicated in Table II.

#### COMPARATIVE TEST C

Repeat Example 2, but do not use polyamide 6-6.

TABLE II

Property	Example 2	Comparative test C
Notch impact strength (DIN 53453) in cm.kg/cm <sup>2</sup>	9.10	9.1
E modulus (DIN 53423)	930 N/mm <sup>2</sup>	649 N/mm <sup>2</sup>
Bending strength (max.) (DIN 53423)	50.1 N/mm <sup>2</sup>	44.1 N/mm <sup>2</sup>

From this example, it also emerges that the composition according to the invention has clearly better properties, which /15 can again be attributed to the decrease in the random redistribution.

#### EXAMPLES 3 TO 9:

Mix well equal weights of a poly-(butanediol-1,4 terephthalate) ("CRASTIN S 600"), and a polycarbonate ("Makrolon 3000"), in granule form, then having added, or not a polymer containing amide groups to the mixture, it is dried for 15 hours at 120°C under 30 torrs. Work all the mixtures, constantly maintaining the conditions indicated below, using a screw type injection molding machine, in order to make small standard test bars. Only the cylinder temperatures are varied in order to affect the degradation, and transesterification reactions.

Temperature of the apparatus	80°C
Closing pressure	15 atm.
Injection pressure	60 atm
Additional pressure	60 atm.
Screw rotation speed	300 t/minute

Heating rate of the nozzle	50%
Injection time, and time maintained under additional pressure	15 seconds
Closing time	23 seconds
Length of the cycle	27 seconds

(The pressure in atmospheres are counted above atmospheric pressure).

In Table III (se below), the mixtures of granules used, the processing conditions, and the values measured on the standard bars for relative viscosity (1% solutions in phenol-tetra-chloroethane, at 30°C), as well as the aspect are indicated.

It can be seen that thanks to the addition of the polymers containing amide groups, the decrease in molecular weight is slowed on the one hand, and on the other one, the test bars according to the invention are still partially crystallized, even at rather high cylinder temperatures, while the comparison bars are amorphous (for temperatures from 280 to 300°C in the cylinder), which must be attributed to a high random redistribution.

/16

The attached sketch shows the relative viscosity curves of examples 3 to 5, on the one hand, and the comparative examples D, E, and F, on the other one. It can be clearly seen that the random redistribution reactions, and the degradation, which begin at 270-290°C, are greatly inhibited by the presence of the additives in conformity with the invention.

See Table on following page

TABLE III

/17

Test	Mixture	Cylinder temperatures (0°C)		Relative viscosity (rel $\zeta$ )	Aspect pc = partially crystallized a = amorphous
Comparative test D	PC + PBT = 1:1	240	260	2.02	pc, yellowish
Comparative test E	PC + PBT = 1:1	270	290	1.78	pc, yellow
Comparative test F	PC + PBT = 1:1	280	300	1.56	a, yellow-brown
Example 3	PC + PBT = 1:1 + 1% polyamide 6-6 in relation to total mixture	240	260	2.05	beige to colorless, pc
Example 4	PC + PBT = 1:1 + 1% polyamide 6-6 in relation to total mixture	270	290	1.85	pale yellow, pc
Example 5	PC + PBT = 1:1 + 1% polyamide 6-6 in relation to total mixture	280	300	1.79	yellow, pc
Example 6	PC + PBT = 1:1 + 3% of polyamide 12 in relation to PC+PBT	240	260	2.08	light yellow, pc

(to be continued)

TABLE III (END)

/18

Test	Mixture	Cylinder temperatures (0°C)		Relative viscosity (rel $\zeta$ )	Aspect pc = partially crystallized a = amorphous
Example 7	PC + PBT = 1:1 + 3% of polyamide 12 in relation to PC+PBT	280	300	1.79	yellow, pc
Example 8	PC + PBT = 1:1 + 1% of polyacrylamide ✓	280	300	1.91	yellow
Example 9	PC + PBT = 1:1 + 1% of "Trogamide"	280	300	1.72	yellow

EXAMPLES 10 and 11:

/19

Operating as in examples 3 to 9, work the polycarbonate, butanediol polyterephthalate mixture (PC/PBT = 1:1) described in these examples, after having added 0.2% of polyamide 6-6, or 5% of polyamide 6-6. The standard test bars thus made have the properties indicated in Table IV below, compared with the comparative test D's bars. The cylinder temperatures are 240°C (zone 1), and 260°C (zone 2) for test D, as well as for examples 10, and 11.

TABLE IV

Property	Example I0 PC/PBT=1:1+0.2% of PA 6-6	Example I1 PC/PBT=1:1+5.0% of PA 6-6	Comparative test D
Relative viscosity	2.04	2.03	2.02
Bending strength(max) (DIN 53423) in N/mm <sup>2</sup>	98.52	99.72	97.25
Sag at the maximum bending strength(DIN 53423), in mm	4.97	4.98	4.79
Resilience (DIN 53453) in N.cm/mm <sup>2</sup>	11.1	10.2	9.6

Event the products worked in mild conditions (cylinder temperatures: 240/200°C) have, although the viscosities are situated in the same range, an improvement of the mechanical properties due to the addition of the polyamide. This addition can be very small (0.2%) in the case of Example 10, or be relatively big (5% in the case of example 11) without unfavorably affecting the properties. The amount needed depends on the



processing temperature, and the nature of the polymer mixture.

EXAMPLE 12:

120

Add 1.5 parts of polyamide 6-6 (PA 6-6), and 0.5 parts of tri-n-octadecyl phosphite to a mixture of equal weights of PBT, and PC, like the one used in examples 3 to 9, and work this mixture using an Arburg "Allrounder 100U" screw type injection molding machine in the following manner:

Zone 1 temperature:	250°C
Zone 2 temperature:	270°C
Heating rate of the nozzle:	50%
Closing pressure:	10 atm.
Injection pressure:	60 atm.
Additional pressure:	60 atm.

The length of the cycle is 27 seconds.

Comparative test G:

Work the PC/PBT mixture exactly as described in Example 12, but this mixture contains no type of additive ("Zero test").

Comparative test H:

Work the PC/PBT mixture exactly as described in Example 12, but this mixture only contains tri-octadecyl phosphite, known stabilizer, in the same amount, that is to say, 0.5%.

Comparative test I:

Work the PC/PBT mixture exactly as described in Example 12. However the mixture simply contains 0.5% of triphenyl phosphite

(known stabilizer).

The bars (standard test bars) made according to Example 12, and according to Comparative tests G, H, and I have the properties indicated in Table V.

TABLE V

/21

Property	Example 12	Comparative tests		
		G	H	I
Bending strength (max.) (DIN 53423) in N/mm <sup>2</sup>	103.8	101.5	101.8	100.6
Resilience (DIN 53453) in N.cm/mm <sup>2</sup>	11.32 no rupture	9.85 rupture	10.16 rupture	9.89 rupture

This Example 12 shows the effect that the addition of the polyamide exerts on the PC/PBT mixture. This effect is very clear, even when a phosphorus compound is added to the PC/PBT mixture, in addition to the polyamide. The results of the comparative tests H, and I are inferior as for the resistance to bending, as well as the resilience.

EXAMPLE 13:

Mix well 3 parts of a poly-(butanediol-1,4 terephthalate) ("CRASTIN S 600") with 7 parts of a macromolecular copolyester deriving, on the one hand, from butanediol, and on the other one, a mixture with a 98:2 ratio of diphenylamino-2-bis-(ethoxycarbonyl-4 anilino)-4,6 triazine-1,3,5, and dimer acid. After having added 1.5% of polyamide 6-6, and 0.5% of tri-octadecyl phosphite, work the mixture using the machine mentioned

in Example 12 in order to make small standard bars, the conditions used for the molding are the following ones:

Feed zone:	280°C
Plasticizing:	300°C
Heating rate of the nozzle:	30%
Closing pressure:	10 atm.
Injection pressure:	50 atm.
Additional pressure:	50 atm.
Length of cycle:	27 seconds.

COMPARATIVE TEST K:

/22

Repeat Example 13, with the difference however that no polyamide, or phosphite is used. The following results are obtained:

TABLE VI

Property	Example 13	Comparative test K (zero test)
Bending strength (DIN 53423) in N/mm <sup>2</sup>	47.6	37.2
Resilience (DIN 53453) in N.cm/mm <sup>2</sup>	1.30 rupture	0.55 rupture

EXAMPLE 14:

Add 2% of PA 6-6 to a mixture consisting of 80 parts of a polyarylate deriving, on the one hand, from terephthalic acid, and dimer acid (49:1), and on the other one, from bisphenol A, and 20 parts of butanediol polyterephthalate, and work the mixture using a screw type injection molding machine (Arburg Allrounder 100U) in the conditions indicated below:

Temperature:      { zone I: 200°C  
                              zone II: 340°C

Closing pressure: 10 atm.

Injection pressure: 60 atm.

Additional pressure: 60 atm.

Heating of the nozzle: 30%

Length of cycle: 26 seconds

The values indicated in Table VII are measured on the standard test bars.

COMPARATIVE TEST M:

A mixture identical to the one in Example 14, but without PA 6-6 added, is worked, and tested as in Example 14.

TABLE VII

/23

Property	Example 14	Comparative test M (zero test)
Bending strength (DIN 53423) in N/mm <sup>2</sup>	13.2	10.1
Sagging at rupture (DIN 53423) in mm	0.38	0.31

The polyamide's stabilizing effect is again observed.

EXAMPLE 15:

Add 2% of polyamide 6-6 to a mixture of 40 parts of polyethylene terephthalate, and 60 parts of butanediol polyterephthalate, and work the mixture in a screw type injection molding machine.

Feed zone	260°C	Nozzle heat	50%
Plasticizing zone	280°C	Closing pressure	17 atm.

Device temperature            130°C            Injection pressure and  
   additional pressure: each 60  
   atm.  
   Length of the cycle: 28  
   seconds

COMPARATIVE TEST N: (Zero sample).

Proceed as in Example 15 but without using the PA 6-6.

COMPARATIVE TEST O:

Make standard test bars in the manner described in Example 15, but instead of polyamide 6-6, add 0.7% of tri-octadecyl phosphite.

The following Table VIII enables comparing the example 15 results with the comparative examples N, and O.

TABLE VIII

/24

Property	Example 15	Comparative tests	
		N	O
Bending strength (max.) (DIN 53423) in N/mm <sup>2</sup>	96.03	92.03	91.98
Bending strength (rupture) (DIN 53423) in N.cm/mm <sup>2</sup>	70.65	63.11	64.04
Sagging (DIN 53423) in mm	5.73	5.07	5.21

It can be seen that adding phosphite only brings a slight improvement, while the molding materials according to the invention have clearly better strengths, and flexibility (sagging).

EXAMPLE 16:

Add 1.5% of polyamide 6-6 to a mixture of polycarbonate (80 parts), and poly-(hexamethylene-glycol sebacate) (20 parts), and mold the mixture by injection in the following manner:

Zone I: 100°C; Zone II: 260°C; adjustment of the nozzle temperature: 30%; tool temperature: 20°C; closing pressure: 10 atmospheres; injection pressure, and additional pressure: 50 atm.; length of cycle: 25 seconds.

The standard test bars made this way have the properties indicated in Table IX below.

COMPARATIVE TEST P:

Operate as in Example 16, but without using the polyamide 6-6 (zero test).

TABLE VII

/25

Property	Example 16	Comparative test P
Bending strength (max) (DIN 53423) in N/mm <sup>2</sup>	106	103.2
Bending strength (rupture) (DIN 53423) in N/mm <sup>2</sup>	66.6	57.8

EXAMPLE 17:

Mix 85 parts of butanediol polyterephthalate with 15 parts of poly-(hexamethylene-glycol sebacate), and add 1.5% polyamide 6-6. Homogenize this mixture for 10 minutes in an agitator heated to 280°C, in a nitrogen flow. Remove the mixture under nitrogen, let cool, granulate, and mold into small bars by

injection, using an Arburg-Allrounder 100U screw machine.

COMPARATIVE TEST Q:

Repeat Example 17, but without using the polyamide 6-6 (zero test).

COMPARATIVE TEST R:

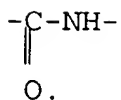
Repeat Example 17, but instead of polyamide 6-6, add 0.5% of triphenyl phosphite.

Property	Example 17	Comparative test Q	Comparative test R
E modulus (DIN 33457) in N/mm <sup>2</sup>	1795	1742	1773
Bending strength (max) in N/mm <sup>2</sup> (DIN 53423)	79.9	73.5	76.0

CLAIMS

126

1. Thermoplastic molding material consisting of a mixture of:
  - a) a thermoplastic linear polyester **A**, and
  - b) at least one thermoplastic linear polyester **B** different from **A**, and/or at least 3% in weight, in relation to polyester **A** of a polycarbonate,molding material characterized by the fact that it contains, eventually, in addition to other usual additives:
  - c) from 0.1 to 50% in weight, in relation to the total consisting of polyesters **A**, and **B**, and eventually the polycarbonate, of at least one polymer containing the groups



2. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that it contains:

- a) from 2 to 98% in weight, preferably from 10 to 90% in weight of polyester **A**, and
- b) from 98 to 2% in weight, preferably from 90 to 10% in weight of polyester **B**, and/or polycarbonate,

in relation to the polyesters present in a), and b).

3. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that polyesters **A** and **B** are homopolyesters, or copolyesters deriving from aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic dicarboxylic acids, and aliphatic, cycloaliphatic, or aromatic diols, or aromatic, or aliphatic hydroxy-carboxylic acids.

4. Molding material according to Claim 3 characterized by the fact that the aliphatic dicarboxylic acids can contain from 2 to 40 carbon atoms, the cycloaliphatic dicarboxylic acids, from 6 to 10, the aromatic dicarboxylic acids, from 8 to 14, the aliphatic hydroxycarboxylic acids, from 2 to 12, and the aromatic hydroxycarboxylic acids, from 7 to 14.

5. Molding material according to Claim 3 characterized by the fact that the aliphatic diol contains from 2 to 12 carbon atoms, the cycloaliphatic diol, from 5 to 8, and the aromatic



diol, from 6 to 12.

6. Molding material according to Claim 1, characterized by the fact that the polycarbonate is bisphenol A polycarbonate.

/27

7. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that polyester A consists of at least 25% in moles, preferably at least 40% in moles, of aromatic dicarboxylic acids, and at least 25% in moles, preferably at least 40% in moles, of C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkane-glycols, in relation to the polyester.

8. Molding material according to Claim 7 characterized by the fact that the alkane-diol is ethylene-glycol, trimethylene-glycol, tetramethylene-glycol, or hexamethylene-glycol.

9. Molding material according to Claim 7 characterized by the fact that the aromatic dicarboxylic acid is terephthalic acid, and/or isophthalic acid.

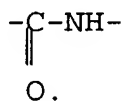
10. Molding material according to Claim 7 characterized by the fact that polyester B is a polycarbonate, and/or a homopolyester, or copolyester deriving from aliphatic, or aromatic dicarboxylic acids, aliphatic, or aromatic hydroxycarboxylic acids, and aliphatic or aromatic diols.

11. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that polyester A is preferably an alkylene-glycol polyterephthalate, more especially polyethylene terephthalate, or butane-diol-1,4 polyterephthalate.

12. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that polyester B is preferably a polycarbonate, polyethylene terephthalate, a copolyester consisting of at least 20% in moles of aromatic dicarboxylic acids, preferably terephthalic acid, and/or isophthalic acid, and at least 25% in moles of C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkane-diols, a polylactone, or a polyester deriving from C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub> aliphatic dicarboxylic acids, and aliphatic diols, more especially C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alkane-diols.

13. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that polyesters A and B have a relative viscosity of at least 1.3, preferably situated between 1.5 to 3.5, said relative viscosity being measured at 30°C on a solution of 1 g of polyester in 100 ml of a mixture of equal parts of phenol, and symmetrical ethane tetrachloride.

14. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that it contains from 0.1 to 20% in weight of a polymer containing the groups /28



15. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that it contains from 0.1 to 7.5% in weight, preferably from 0.5 to 5% in weight, of a polymer containing -CO-NH- groups.

16. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that the polymer containing the -CO-NH- groups is a polyamide.

17. Molding material according to Claim 1 characterized by the fact that the polymer with the -CO-NH- groups is polyamide 6, polyamide 6-6, polyamide 11, or polyamide 12.

18. Process for stabilizing thermoplastic molding materials consisting of a mixture of a) a thermoplastic linear polyester **A** and  
b) at least one thermoplastic linear polyester **B** different from **A**, and/or at least 3% in weight, in relation to polyester **A**, of a polycarbonate,  
process characterized by the fact that one incorporates into the molding material from 0.1 to 50% in weight, in relation to the total consisting of polyesters **A** and **B**, and eventually the polycarbonate, of one or several polymers containing -CO-NH- groups.

[Figure]

Key: (1) Relative viscosity; (2) Temperature of the cylinder's zone 2 (in °C)

